

明細書

粘着剤組成物

技術分野

- 5 本発明は粘着剤組成物に関する。さらに詳しくは、1分子中にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン重合体と1分子中にヒドロシリル基を有する化合物、及びヒドロシリル化触媒を含有する粘着剤組成物に関する。

背景技術

- 10 アルケニル基を有するポリオキシプロピレン系重合体とヒドロシリル基を有する化合物を白金触媒存在下で反応させる硬化性組成物は、速硬化性と深部硬化性、この構造のもつ各種被着体への親和性、親水性、化学的安定性等の特性から、再剥離をはじめ各種用途への展開が検討されている。この硬化性組成物を得る方法として、アルケニル基を有するポリオキシプロピレン重合体と1分子中に珪素結合水素を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを白金触媒存在
- 15 下に反応させる硬化性組成物が提案されている(例えば、特開昭60-55056号公報)。また、この硬化性組成物の相溶性および機械的物性を改善する方法として、ヒドロシリル基を有する化合物として側鎖にフェニル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用する方法が提案されている(例えば、特開平7-300555号公報)。また、アルケニル基を有するポリオキシプロピレン系重合体と
- 20 ヒドロシリル基を有する化合物とヒドロシリル化触媒に粘着付与樹脂を加えた粘着剤組成物が提案されている(例えば、特開平4-145188号公報)。しかしながら、これらの組成物を硬化させて得られるものは粘着剤として必ずしも良好な物性を有するものではなかった。

- 一方、ポリオキシアルキレン系重合体を用いた他の粘着剤として、ウレタン架橋
- 25 を用いた粘着剤が知られ(例えば、特開平7-310066号公報)、皮膚への粘着性、透湿性、吸水性等の優れた特性を有することが報告されているが、ウレタン架橋を用いるため、硬化速度の調整が困難であったり、毒性が危惧される未反応イソシアネートを残存する等の問題があった

発明の開示

本発明は、粘着物性が良好な硬化物の得られる粘着剤組成物の提供を目的とするものである。さらに、そのような良好な粘着物性により、粘着付与樹脂の使用量を低減することは、本発明の副次的な目的である。

- 5 本発明者は種々の検討を行った結果、(A) 1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン重合体、(B) 1分子中に平均1から3個のヒドロシリル基を有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒を必須成分とすることで良好な粘着物性を発現することを見出し本発明の完成に至った。

- 10 本発明の粘着剤組成物は、アルケニル基を有するポリオキシプロピレン重合体とヒドロシリル基を有する化合物を必須成分とする粘着剤組成物において、1分子中に平均1から3個のヒドロシリル基を有する化合物を使用することで、格段に優れた粘着物性を発現する。

発明を実施するための最良の形態

- 15 本発明の(A)成分である、1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体としては特に制限はなく、各種のものを用いることができる。具体的には、重合体の主鎖が、一般式(1)で示される繰り返し単位を有するものがあげられる。一般式(1)：



(式中、 R^1 は2価のアルキレン基)

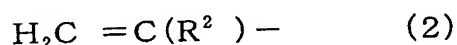
- 20 一般式(1)における R^1 は、炭素数1から14の、さらには2から4の、直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基が好ましい。一般式(1)で示される繰り返し単位の具体例としては、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ 、 $-CH_2C(CH_3)_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特に、入手性、作業性の点から、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ を主な繰り返し単位とする重合体が好ましい。また、重合体の主鎖にはオキシアルキレン基以外の繰り返し単位が含まれて
- 25

いてもよい。この場合、重合体中のオキシアルキレン単位の総和は、80重量%以上、特には90重量%以上が好ましい。

(A)成分の重合体の構造は、直鎖状の重合体でも分岐を有する重合体でもよく、また、その混合物でもよいが、良好な粘着性を得るため、直鎖状の重合体を
5 50重量%以上含有することが好ましい。

(A)成分の重合体の分子量は、数平均分子量で1,000～70,000が好ましく、6,000～50,000がさらに好ましく、10,000～30,000が特に好ましい。数平均分子量が1,000未満のものでは、得られる硬化物が脆くなりすぎる傾向があり良好な粘着物性が得られない。逆に数平均分子量が70,000
10 を超えると高粘度になりすぎて作業性が著しく低下するため好ましくない。数平均分子量は、各種の方法で測定可能であるが、通常、ポリオキシアルキレン系重合体の末端基分析からの換算や、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法での測定が一般的である。

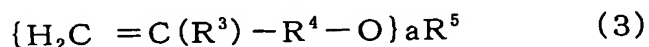
(A)成分中のアルケニル基としては特に制限はないが、下記の一般式(2)で
15 示されるアルケニル基が好適に用いられる。一般式(2)：



(式中、 R^2 は水素又はメチル基である)

アルケニル基のポリオキシアルキレン系重合体への結合様式としては特に制限はないが、たとえば、アルケニル基の直接結合、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、ウレア結合等が挙げられる。
20

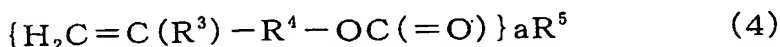
(A)成分の重合体の具体例としては一般式(3)：



(式中、 R^3 は水素又はメチル基、 R^4 は炭素数1～20の2価の炭化水素基であって、1個以上のエーテル基が含まれていてもよい、 R^5 はポリオキシアルキレン系
25 重合体残基であり、 a は正の整数である。)で示される重合体が挙げられる。 R^4 は具体的には、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}_2$

OCH₂CH₂CH₂ -などを挙げることができる。合成上の容易さからは-CH₂ -が好ましい。

(A)成分の重合体の他の具体例としては一般式(4):



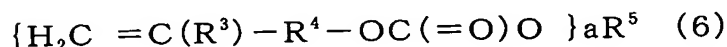
- 5 (式中、R³、R⁴、R⁵及びaは上記と同じ)で示されるエステル結合を有する重合体が挙げられる。

また、次の一般式(5):



(式中、R³、R⁵及びaは上記と同じ)で示される重合体も挙げられる。さらに、次

- 10 の一般式(6):



(式中、R³、R⁴、R⁵及びaは上記と同じ)で示されるカーボネート結合を有する重合体も挙げられる。

- ポリオキシアルキレン系重合体(A)の重合方法は、特開昭50-13496号等に
15 開示されるオキシアルキレンの通常の重合法(苛性アルカリを用いるアニオン重合法)、特開昭50-149797号等
に開示されるこの重合体を原料とした鎖延長反応方法による重合法、特開平7-179597号等
に開示されるセシウム金属触媒を用いる重合法、特開昭61-197631号、特開昭61-215622号、特開昭
61-215623号、特開昭61-218632号に開示されるポルフィリン／アルミ錯
20 体触媒を用いる重合法、特公昭46-27250号及び特公昭59-15336号等
に開示される複合金属シアン化物錯体触媒を用いる重合法、特開平10-273
512号等
に開示されるポリフォスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法等により
得ることができる。

- 実用上、触媒の入手性、重合の安定性の点から、複合金属シアン化物錯体
25 触媒を用いる方法が好ましい。複合金属シアン化物錯体触媒の製法は、公知
の方法が利用可能である。

例えば、米国特許第3,278,457号、同3,278,459号、同5,891,818号、
同5,767,323号、同5,536,883号、同5,482,908号、同5,158,922号、

同4, 472, 560号、同6, 063, 897号、同5, 891, 818号、同5, 627, 122号、同5, 482, 908号、同5, 470, 813号、同5, 158, 922号等に記載の方法が好ましい。

1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体(A)の合成方法は、ポリオキシアルキレン系重合体を製造するための通常
5 重合法(苛性アルカリを用いるアニオン重合法)や、この重合体を原料とした鎖延長反応方法のほか、特開昭61-197631号、特開昭61-215622号、特開昭61-215623号、特開昭61-218632号、特公昭46-27250号及び特公昭59-15336号などに記載された方法により得ることができる。

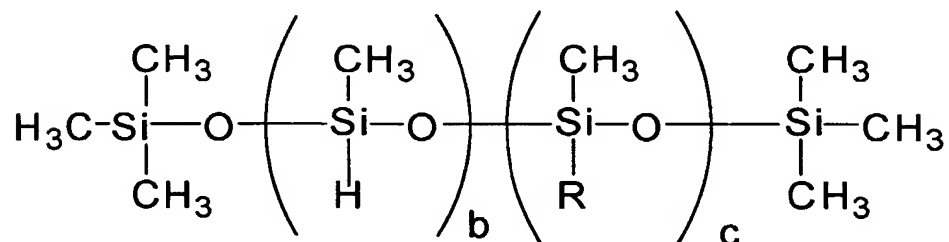
10 ポリオキシアルキレン系重合体にアルケニル基を導入する方法については、種々の方法を用いることができる。たとえば、アリルグリシジルエーテルのようなアルケニル基を有するモノマーとオキシアルキレンモノマーとの共重合によって導入することができる。また、主鎖あるいは側鎖に水酸基、アルコキシド基等の官能基を有するオキシアルキレン重合体に、これらの官能基に対して反応性を有する官
15 能基及びアルケニル基を有する有機化合物を反応させることによって、アルケニル基を主鎖あるいは側鎖に導入することができる。特にアルケニル基が重合体の主鎖末端に存在する場合には、硬化物における有効網目鎖長が大きくなり、機械的特性に優れた硬化物を得ることができる点から好ましい。

上記の官能基に対して反応性を有する官能基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリル酸クロライ
20 ド若しくはアクリル酸ブロマイド等の炭素数3~20の不飽和脂肪酸の酸ハライド、酸無水物、アリルクロロホルメート、アリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(ブロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(ク
25 ロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられる。

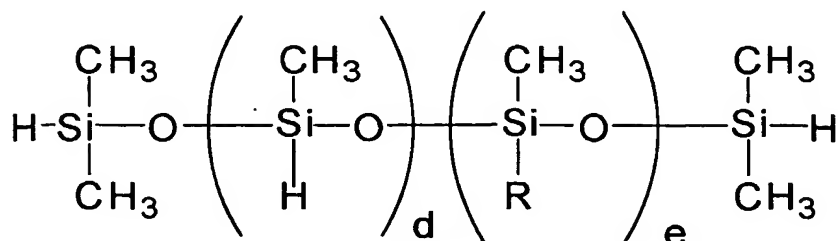
アルケニル基は、重合体(A)1分子中に少なくとも1個、好ましくは1~5個、より好ましくは、1~3個、さらに好ましくは1~2個存在するのがよい。重合体(A)1分

子中に含まれるアルケニル基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、また、1分子中に含まれるアルケニル基が多くなると網目構造があまりに密となるため、粘着特性が低下し、5個以上になると良好な粘着特性を示さなくなる。

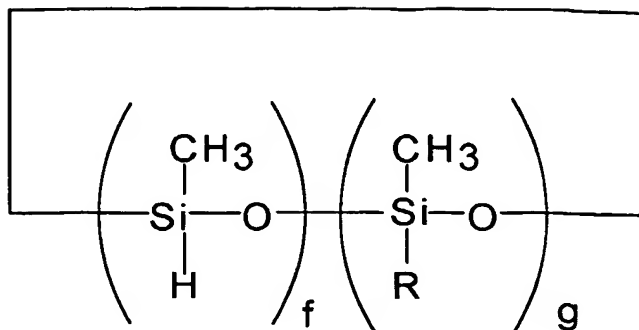
本発明における(B)成分である1分子中に平均1から3個のヒドロシリル基を含有する化合物は、ヒドロシリル基を有するものであれば特に制限無く用いることができるが、数平均分子量400～3,000のものが好ましく、500～1,000のものがさらに好ましい。数平均分子量400未満のものでは加熱硬化時に揮発して十分な硬化物が得られなく、3,000を超えるものでは、十分な硬化速度が得られなくなる。このような化合物の例としては、原材料の入手性や(A)成分への相溶性の面から、有機基で変性されたオルガノハイドロジェンポリシロキサンが例示される。また、これら(B)成分は、(A)成分との相溶性が良好なものが好ましい。特に系全体の粘度が低い場合には、相溶性の低いものを使用すると、相分離が起こり硬化不良を引き起こすことがある。このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンの構造を具体的に示すと、例えば、



(式中、 $2 \leq b+c \leq 50$ 、 $1 \leq b \leq 3$ 、 $0 \leq c$ である。Rは、主鎖の炭素数が2～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい)、

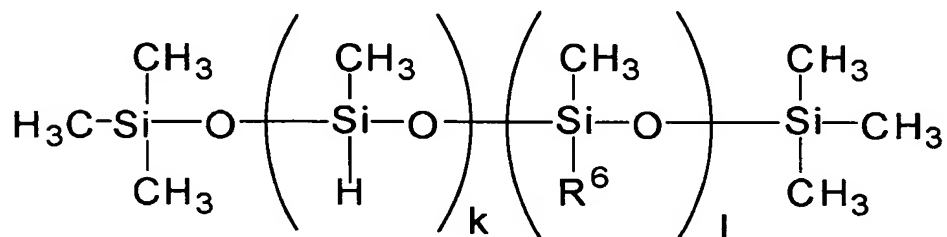


(式中、 $0 \leq d+e \leq 50$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq e$ である。Rは、主鎖の炭素数が2～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい)、又は、



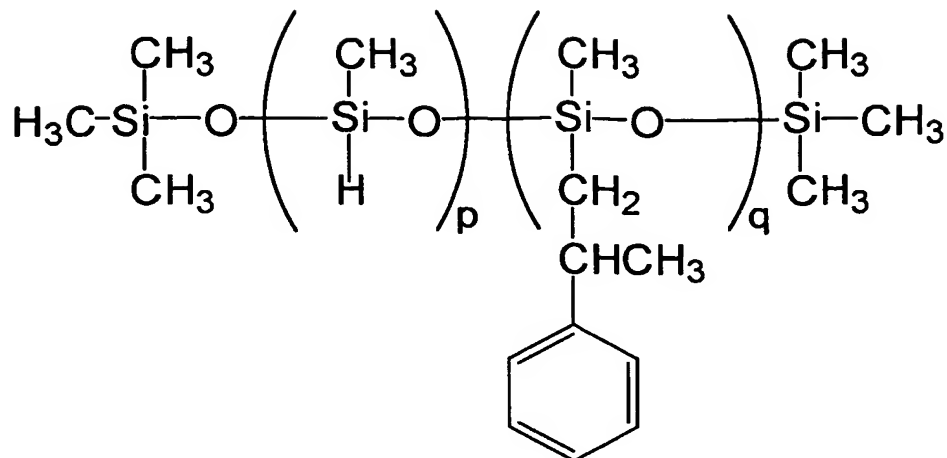
(式中、 $3 \leq f+g \leq 20$ 、 $1 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g < 18$ である。Rは、主鎖の炭素数が2～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい)等で示される鎖状又は環状のもの等が挙げられる。

- 5 (A)成分及び(C)成分との相溶性、又は、分散安定性および硬化速度が比較的良好な(B)成分を具体的に示すと、以下のものが挙げられる。



式中、 $1 \leq k \leq 3$ 、 $0 \leq l \leq 8$ であり、 R^6 は炭素数8以上の炭化水素基である。

- 10 (B)成分のより具体的な例としては、メチルヒドロジェンポリシロキサンを、(A)成分との相溶性確保と、SiH量の調整のために、 α -オレフィン、スチレン、 α -メチルスチレン、アリアルキルエーテル、アリアルキルエステル、アシルフェニルエーテル、アシルフェニルエステル等により変性した化合物が例示され、一例として、以下の構造があげられる。



但し、 $1 \leq p \leq 3$ 、 $1 \leq q \leq 8$ である。

本発明における組成物が、良好な粘着特性を発現できる詳細なメカニズムは不明であるが、本発明により得られる硬化物が適当な架橋密度を有することが粘着特性の発現に有効であると推定される。そのため、本発明では(B)成分であるヒドロシリル基含有化合物の1分子中の平均ヒドロシリル基含有量は1から3個であることが、アルケニル基含有ポリオキシプロピレンを鎖延長させることで、硬化物の架橋点間分子量を増大させる効果があることから重要である。1分子中の平均ヒドロシリル基含有量は1.8から2.8個であることが好ましく、2から2.5個であることがさらに好ましい。さらに、驚くべきことに、架橋剤である(B)成分のヒドロシリル基量が従来技術に比べて実質的に大幅に減量されたにもかかわらず、硬化速度がそれほど低下せず、実用上十分に速いライン速度にて硬化させることができる。また、[(B)成分中のヒドロシリル基量]/[(A)成分中のアルケニル基量]が0.3以上1.0未満であることが重要であり、さらには0.4以上0.8以下の範囲であることが好ましい。[(B)成分中のヒドロシリル基量]/[(A)成分中のアルケニル基量]が1.0を超えるように含有されると、架橋密度が高くなり、粘着付与樹脂を無添加または少量添加において粘着特性を得ることはできなくなる。前記[(B)成分中のヒドロシリル基量]/[(A)成分中のアルケニル基量]が0.3未満になると、架橋が緩くなりすぎて、再剥離時の糊残りの発生や高温で特性保持が低下する危険があるため好ましくない。

本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、任意のものを使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体{例えば、 $Pt_x(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_y$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_z$ }；白金-ホスフィン錯体{例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ }；白金-ホスファイト錯体{例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ （式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、x、y、zは整数を表す）、 $Pt(acac)_2$ （ただし、acacは、アセチルアセトナトを表す）、また、Ashbyらの米国特許第3159601及び3159662号に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoreauxらの米国特許第3220972号に記載された白金アルコール触媒も挙げられる。

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等が挙げられる。

これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $Pt(acac)_2$ 等が好ましい。触媒使用量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して $10^{-8} \sim 10^{-1}$ molの範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-2}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} mol未満では、硬化速度が遅く、また硬化性が不安定になる可能性が高い。逆に 10^{-1} molを越える場合は、ポットライフの確保が困難であるため好ましくない。

また、本発明の粘着剤組成物には保存安定性を改良する目的で、保存安定性改良剤を使用することができる。この保存安定性改良剤としては、本発明の(B)成分の保存安定剤として知られている通常安定剤であって所期の目的を達成するものであればよく、特に限定されるものではない。具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチル

アセチレンダイカルボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキシレート、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、
5 3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレエート、ジエチルフマレート、ジエチルマレエート、ジメチルマレエート、2-ペンテンニトリル、2, 3-ジクロロプロペン等が挙げられるが、これらに限定されない。

また、本発明の粘着剤組成物には、必要に応じて、各種支持体(金属芯、プラスチックフィルム、金属ホイル、紙等)に対する接着性を向上させるための接着付
10 与剤を添加することができる。接着付与剤の例としては、各種シランカップリング剤やエポキシ樹脂等が挙げられる。特にエポキシ基、メタクリロイル基、ビニル基等の官能基を有するシランカップリング剤は、硬化性に及ぼす影響も小さく、接着性の発現にも効果が大きいため使いやすい。但し、使用できるシランカップリング剤としては、これらに限定されるものではない。また、シランカップリング剤やエポ
15 キシ樹脂と併用して、シリル基やエポキシ基を反応させるための触媒を添加することができる。これらの使用にあたっては、ヒドロシリル化反応に対する影響を考慮しなければならない。

【 また、本発明の粘着剤組成物には、各種充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤、溶剤、シリコン化合物を適宜添加してもよい。上記充填剤の具体例としては、シリカ微粉末、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、亜鉛華、ケイソウ土、硫酸バリウム等が挙げられる。

さらに、本発明では、タック等の特性を上げるため、必要に応じて粘着付与樹脂を添加することが可能である。上記粘着付与樹脂としては、例えば、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、石油樹脂、ロジンエステル等が例示され、用途
25 に合わせて自由に選択することができる。

また、特性改善の面から、フェノール樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、キシレン樹脂等の樹脂類を添加することが可能である。また、アクリル粘着剤、スチレン

ブロック系粘着剤、オレフィン系粘着剤等の粘着剤成分を同様の目的から添加することが可能である。

本発明においては、ヒドロシリル化触媒を用いたアルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化性組成物が硬化するので、硬化速度が非常に速く、
5 ライン生産を行う上で好都合である。また、特開平07-310066号等で開示されているようなウレタン架橋を用いた場合のように、未反応イソシアネートが残存する等の問題がない。

次に、本発明の粘着剤組成物による粘着製品の製造方法を製造プロセスの例を挙げて説明する。ただし、上記の製造方法においては、支持体に粘着剤組成物を塗布し熱硬化さるものであればよく、以下の例に限定されるものではない。
10

支持体上にコーターで本発明の粘着剤組成物を塗布し、これを加熱硬化させて粘着製品を得る。支持体としては、合成樹脂製又は変性天然物製のフィルム、紙、あらゆる種類の布、金属箔等を用いることができる。支持体の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ
15 リエステル、ポリウレタン、セロハン、含浸紙、コート紙、上質紙、クラフト紙、布、アセテート布、不織布、ガラス布、金属箔が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、少なくとも2種以上を積層して用いてもよい。

塗布は、支持体に直接塗布する方法、または離型紙に塗布し硬化後、基剤
20 に転写する方法のいずれもが使用可能である。また、塗工時の粘着剤組成物の粘度を調整する目的で、重合体(A)に少量の化合物(B)を加えてプレゲル化させ、増粘した粘着剤組成物を塗工に供しても良い。

支持体や離型紙等への塗工性を確保するためには、ハジキ防止剤や離型性促進剤等の添加物を入れることが有効である。ハジキ防止剤、離型性促進剤と
25 しては、シリコーン系、アクリル系、フッ素系等が使用できる。

離型紙に塗布し硬化後、基剤に転写する方法の場合の離型紙としては、シリコーン系、オレフィン系、フッ素系等の離型剤を塗布したものを使用することがで

き、コストや剥離性の確保の面から、オレフィン系や無溶剤シリコン系の離型剤の使用が特に好ましい。

熱硬化させる方法は特に限定されないが、その温度は、使用する重合体及び添加される化合物等の種類により異なるが、通常50℃～180℃の範囲内が好ましい。硬化時間は、使用する重合体、添加される化合物、反応温度等により異なるが、通常0.1分～24時間、好ましくは1分～10時間、さらに好ましくは1分～1時間の範囲内である。

本発明の粘着剤組成物は硬化速度が速く、ライン生産にも好適である。また、製造時溶剤を用いず、粘着付与樹脂等の熱可塑性成分を全く含まなくとも良好な粘着特性を発現するので、衛生的であり、粘着特性の温度依存性や剥離速度依存性が小さく粘着特性が安定している。

本発明の粘着剤組成物は、事務一般用、PPフィルム接着用、再剥離用、一般包装用、電気用、固定用の各種粘着製品用途に使用可能である。本発明の粘着剤組成物を用いた粘着製品は、包装用粘着テープ、事務用粘着テープ、塗装マスキング用テープ、電気絶縁用粘着テープ、結束用粘着テープ、保護用粘着テープ、識別・装飾用粘着テープ及びシート、両面粘着テープ、電磁波障害対策フィルム及びテープ、再剥離フィルム及びテープ、化粧板フィルム、半導体チップ搬送用テープ、マーキングフィルム、深絞り加工用保護フィルム、ガラス飛散防止フィルム、発泡粘着テープ、防水・止水テープ、防食用粘着テープ、表面保護用粘着テープ、ダイシング用粘着テープ、バックグランド用粘着テープ、印刷用粘着シート、粘着ラベル等に使用できる。

上記の粘着製品化に際しては、これら用途に合わせて、電磁波吸収材料、光吸収剤、発泡成分等を添加することができる。

実施例

次に実施例により本発明の組成物を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

(製造例1)

特開平5-117521号公報、比較合成例1の方法に準じて苛性アルカリを触媒に用いて重合した数平均分子量が3,000のオキシプロピレン重合体グリコールとアルカリとジハロメタンを反応させ分子鎖延長反応させ、塩化アリルにより末端をアリル基に変換した後、脱塩精製することで、GPCによる数平均分子量13,800の1分子中に概ね2個のアリル末端を有するポリオキシアルキレン系重合体(A-1)を得た。得られたアリル末端を有するポリオキシアルキレン系重合体のアリル末端基量は0.24mmol/gであった。

(製造例2)

複合金属シアン化物錯体触媒(亜鉛ヘキサシアノコバルテート)を用いて苛性アルカリを触媒に用いて重合した数平均分子量が3,000のオキシプロピレン重合体グリコールを開始剤としてプロピレンオキシドを重合して得られたオキシプロピレン重合体を用い、特開平5-117521号公報の合成例1の方法に準じて、数平均分子量28,000を得たのち、ナトリウムメチラートの28%メタノール溶液と塩化アリルを使用して末端をアリル基に変換した後、脱塩精製することで、1分子中に概ね2個のアリル末端を有するポリオキシアルキレン系重合体(A-2)を得た。得られたアリル末端を有するポリオキシアルキレン系重合体のアリル末端基量は0.12mmol/gであった。

(製造例3)

(—Si—O—)繰り返しユニットを平均して5個もつメチルヒドロジェンシリコーンに白金触媒存在下全ヒドロシル基量の0.6当量の α -メチルスチレンを添加し、1分子中に平均2個のヒドロシル基を有する化合物(B-1)を得た。この化合物のSi-H基含有量は2.5mmol/gであった。

(製造例4)

(—Si—O—)繰り返しユニットを平均して5個もつメチルヒドロジェンシリコーンに白金触媒存在下全ヒドロシル基量の0.4当量の α -メチルスチレンを添加し、1分子中に平均3個のヒドロシル基を有する化合物(B-2)を得た。この化合物のSi-H基含有量は4.1mmol/gであった。

(製造例5)

(—Si—O—)繰り返しユニットを平均して5個もつメチルハイドロジェンシリコーンに白金触媒存在下全ヒドロシリル基量の0.5当量の α -メチルスチレンを添加し、1分子中に平均2.5個のヒドロシリル基を有する化合物(B-3)を得た。この化合物のSi—H基含有量は3.2mmol/gであった。

(製造例6)

(—Si—O—)繰り返しユニットを平均して10個もつメチルハイドロジェンシリコーンに白金触媒存在下全ヒドロシリル基量の0.5当量の α -メチルスチレンを添加し、1分子中に平均5個のヒドロシリル基を有する化合物(B-4)を得た。この化合物のSi—H基含有量は4.2mmol/gであった。

(製造例7)

(—Si—O—)繰り返しユニットを平均して10個もつメチルハイドロジェンシリコーンに白金触媒存在下全ヒドロシリル基量の0.2当量の α -メチルスチレンを添加し、1分子中に平均8個のヒドロシリル基を有する化合物(B-5)を得た。この化合物のSi—H基含有量は8.0mmol/gであった。

(実施例1から6)および(比較例1から8)

製造例1から2で得たアリル基末端ポリオキシアルキレン系重合体(A-1、A-2)と、(B)成分としてヒドロシリル化合物(B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B-5)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(チバガイギー社製イルガノックス1010)、及び白金ビニルシロキサン(3%白金イソプロパノール溶液)、マレイン酸ジメチルを表1に示す配合量に従って計量した。

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
A-1	100g	100g					100g	100g				
A-2			100g	100g	100g	100g			100g	100g	100g	100g
B-1	6.2g	7.2g	2.9g	3.4g								
B-2					1.1g							
B-3						1.8g						
B-4							2.9g	3.5g	1.1g	1.4g		
B-5											0.6g	0.7g
白金ビニルシロキサン	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l
マレイン酸ジメチル	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l
アリル末端に体する ヒドロシリル基のモル量	0.6	0.7	0.6	0.7	0.4	0.5	0.5	0.6	0.4	0.5	0.4	0.5

室温下でロールコーターを用い、厚さ $38\mu\text{m}$ のポリエステルフィルム上に、粘着剤組成物を幅 8cm 、厚さ $75\mu\text{m}$ になるように塗工し、 130°C で3分間加熱することで硬化させ、硬化性、粘着力、保持性を測定した。粘着力は、上記作製した粘着フィルムを 20mm 幅の短冊状にカットし、表面を280番のサンドペーパーで研磨した 25mm 幅のステンレス板SUS304被着体に貼り、60分放置後に 23°C で $300\text{mm}/\text{min}$ の速度で 180° 度剥離試験を行ない、剥離に要する力を測定した。硬化性は粘着力測定時に剥離したステンレス板に未硬化のポリマーが付着するかどうかで確認した。粘着力と硬化性の結果を表2に示す。保持性は、上記作製した粘着フィルムを 20mm 幅の短冊状にカットし、表面を280番のサンドペーパーで研磨したステンレス板SUS304被着体に貼りあわせ、それを垂直に立てて上端を固定した後、粘着フィルム的一端を折り曲げ、その先に一定加重の錘をぶら下げて、60分間に剥離した距離を測定した。但し、60分以内に 60mm 以上剥離したものに関しては 60mm 剥離するのに要した時間を測定した。結果を表3に示す。

表 2

	粘着力 [N/20mm]	硬化性
実施例1	2.1	付着なし
実施例2	1.5	付着なし
実施例3	3.0	付着なし
実施例4	1.6	付着なし
実施例5	2.1	付着なし
実施例6	1.8	付着なし
比較例1	0.5	付着なし
比較例2	0.4	付着なし
比較例3	0.8	付着なし
比較例4	0.6	付着なし
比較例5	0.7	付着なし
比較例6	0.6	付着なし

表 3

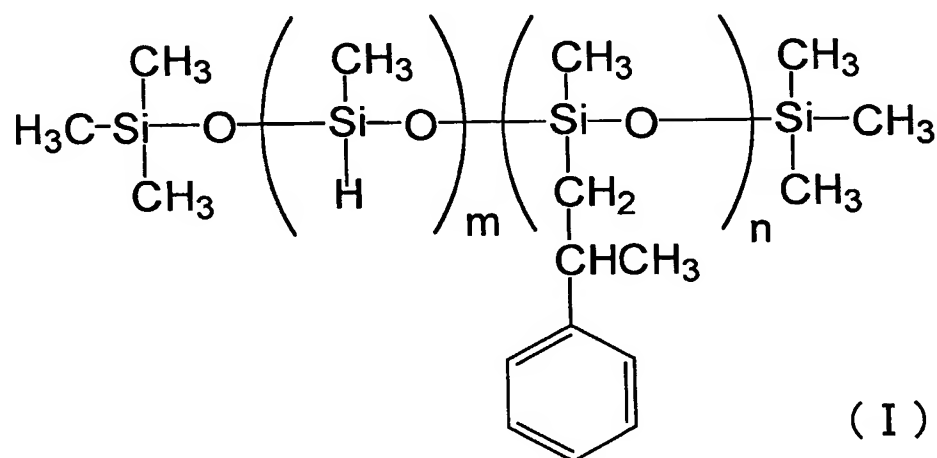
	錘の重さ	60分間 剥離距離	60mm 剥離時間
実施例1	3g	0mm	—
実施例2		0mm	—
比較例1		—	200秒
比較例2		—	120秒
実施例3	8g	0mm	—
実施例4		10mm	—
実施例5		30mm	—
実施例6		0mm	—
比較例3		—	240秒
比較例4		—	120秒
比較例5		—	240秒
比較例6		—	90秒

実施例1～6に示されるように、(B)成分の1分子中のヒドロシリル基量が1から3
 個有する粘着剤組成物は、比較例1から7に示されるように(B)成分の1分子中
 のヒドロシリル基量を多く含有する粘着剤組成物に比べ、良好な粘着特性を有
 した。

請求の範囲

1. (A) 1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン重合体、(B) 1分子中に平均1から3個のヒドロシル基を有する化合物、(C) ヒドロシル化触媒を必須成分としてなる粘着剤組成物。

- 5 2. 上記化合物(B)の平均的な構造式が下記式(I)で示される請求項1に記載
の粘着剤
組成物。

 $(1 \leq m \leq 3, 1 \leq n \leq 8)$

3. 上記化合物 (B) が 1 分子中に平均 1.8 から 2.8 個のヒドロシル基を有する数平均分子量 400 ～ 3000 の化合物である請求項 1 または 2 に記載の粘着剤組成物。
4. 上記化合物 (B) のヒドロシル基量] / [(A) 成分中の全アルケニル基量] が 0.4 から 0.8 である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の粘着剤組成物。
5. 上記 (A) のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン重合体の数平均分子量が 6,000 から 50,000 である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の粘着剤組成物。
6. 上記 (A) のポリオキシアルキレン重合体が一分子あたり平均 1 ～ 2 個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン重合体である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の粘着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09J171/02//C09J183/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09J1/00-201/10, C08L1/00-101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-302981 A (Kaneka Corp.), 31 October, 2000 (31.10.00), Claims; Par. Nos. [0044], [0049], [0062]; examples (Family: none)	1-6
P, A	JP 2003-292926 A (Kaneka Corp.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; examples (Family: none)	1-6
A	JP 07-300555 A (Kaneka Corp.), 14 November, 1995 (14.11.95), Full text (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 December, 2004 (17.12.04)Date of mailing of the international search report
11 January, 2005 (11.01.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014145

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 04-145188 A (Kaneka Corp.), 19 May, 1992 (19.05.92), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 60-055056 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 March, 1985 (29.03.85), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09J171/02 // C09J183/05		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C09J1/00-201/10, C08L1/00-101/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L (DIALOG)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X.	J P 2000-302981 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000. 10. 31, 特許請求の範囲, 【0044】, 【0049】, 【0062】, 【実施例】欄 (ファミリーなし)	1-6
PA	J P 2003-292926 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 10. 15, 特許請求の範囲, 【実施例】欄 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 07-300555 A (鐘淵化学工業株式会社) 1995. 11. 14, 文献全体 (ファミリーなし)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
17. 12. 2004		11. 1. 2005
国際調査機関の名称及びあて先		特許庁審査官 (権限のある職員)
日本国特許庁 (ISA/J P)		中村 浩
郵便番号 100-8915		(NAKAMURA, Hiroshi)
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		電話番号 03-3581-1101 内線 3481

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 04-145188 A (鐘淵化学工業株式会社) 1992. 05. 19, 文献全体 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 60-055056 A (信越化学工業株式会社) 1985. 03. 29, 文献全体 (ファミリーなし)	1-6